1/3/2 DIALOG(R) File 351: Derwent WPI (c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

\*\*Image available\*\* 014394945 WPI Acc No: 2002-215648/200227 Related WPI Acc No: 2003-046139

XRAM Acc No: C02-065853 XRPX Acc No: N02-165195

Semiconductor device e.g. memory device has insulation layer comprising hydrogen silisesquioxane or hydride organosiloxane formed on wafer Patent Assignee: NEC CORP (NIDE ); NIPPON ELECTRIC CO (NIDE ); USAMI T

(USAM-I)

Inventor: USAMI T

Number of Countries: 003 Number of Patents: 003

Patent Family:

Kind Date Week Applicat No Patent No Kind Date US 20010051447 Al 20011213 US 2001851313 Α 20010509 200227 JP 2001326222 A 20011122 JP 2000143725 200227 A 20000516 20010515 200329 TW 2001111666 Α 20020721 TW 495882 Α

Priority Applications (No Type Date): JP 2000143725 A 20000516

Patent Details:

Filing Notes Patent No Kind Lan Pg Main IPC

19 H01L-021/31 US 20010051447 A1 12 H01L-021/312 JP 2001326222 A H01L-021/3105 TW 495882 Α

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

2001-326222

(43)Date of publication of application: 22.11.2001

(51)Int.CI.

C23C 16/30 H01L 21/316 H01L 21/318 H01L 21/768

(21)Application number: 2000-143725

(71)Applicant:

**NEC CORP** 

(22)Date of filing:

16.05,2000

(72)Inventor:

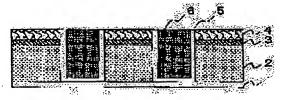
**USAMI TATSUYA** 

# (54) SEMICONDUCTOR DEVICE, SEMICONDUCTOR WAFER, AND THEIR MANUFACTURING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve the interface coherency between lowdielectric-constant and protection films without losing the excellent dielectric characteristics, flatness, and gap fill characteristics of an organic low-dielectric-

SOLUTION: In wiring structure where a copper film 6 is buried in a wiring layer insulating film, the wiring layer insulating film is in structure where an MSQ(methyl silsesquioxane) film 2, an MHSQ(methylated hydrogen silsesquioxane) film 3, and a silicon oxide film 4 are laminated.



## **LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

## (19)日本国特許庁 (JP)

# (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号 特開2001-326222

(P2001-326222A)

(43)公開日 平成13年11月22日(2001.11.22)

(51) Int.Cl.7		識別記号		F I			テーマコート*(参考)	
H01L	21/312			H0	LL 21/312		$\mathbf{N}$ .	4 K 0 3 0
C 2 3 C	16/30			C 2 3	3 C 16/30			5 F O 3 3
H01L	21/316			H0:	LL 21/316		G	5F058
							x	
	•						M	
			金 本 語 中	士龄中	請申頂の数23	Ωī	(全 12 百)	最終百に続く

(21)出願番号 特顧2000-143725(P2000-143725)

(22) 出願日 平成12年5月16日(2000.5.16)

(71)出願人 000004237

日本電気株式会社

東京都港区芝五丁目7番1号

(72) 発明者 宇佐美 達矢

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株

式会社内

(74)代理人 100088328

弁理士 金田 暢之 (外2名)

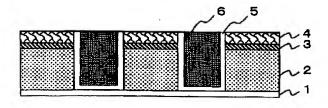
最終頁に続く

## (54) [発明の名称] 半導体装置、半導体ウェーハおよびこれらの製造方法

## (57)【要約】

【課題】有機低誘電率材料の持つ優れた誘電特性、平坦性およびギャップフィル特性を損なうことなく、低誘電率膜と保護膜との界面密着性を改善すること。

【解決手段】配線層絶縁膜中に銅膜6が埋め込まれた配線構造において、配線層絶縁膜を、MSQ(メチルシルセスキオキサン)膜2、MHSQ(メチル化ハイドロジェンシルセスキオキサン)膜3、およびシリコン酸化膜4が積層した構造とする。



#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 半導体基板上に多層絶縁膜が設けられ、該多層絶縁膜中に配線が形成された半導体装置であって、該多層絶縁膜は、酸化シリコンよりも低い誘電率を有する有機低誘電率材料からなる第一の絶縁層と、該第一の絶縁層の上部に接して形成されたSi-H基を有するポリシロキサン化合物からなる第二の絶縁層と、該第二の絶縁層の上部に接して形成された無機材料からなる第三の絶縁層と、を含んでなることを特徴とする半導体装置。

【請求項2】 請求項1に記載の半導体装置であって、 前記第一の絶縁層は、オルガノポリシロキサンまたは芳 香族含有有機樹脂からなることを特徴とする半導体装 置。

【請求項3】 請求項1または2に記載の半導体装置であって、前記第二の絶縁層は、ハイドロジェンシルセスキオキサンおよび/またはヒドリドオルガノシロキサンであることを特徴とする半導体装置。

【請求項4】 請求項1乃至3いずれかに記載の半導体 装置であって、前記第三の絶縁層は、酸化シリコン、窒 20 化シリコンおよび酸窒化シリコンからなる群から選ばれ る一または二以上の材料からなることを特徴とする半導 体装置。

【請求項5】 一表面に多層絶縁膜が形成された半導体ウェーハであって、該多層絶縁膜は、酸化シリコンよりも低い誘電率を有する有機低誘電率材料からなる第一の絶縁層と、該第一の絶縁層の上部に接して形成されたSi-H基を有するポリシロキサン化合物からなる第二の絶縁層と、該第二の絶縁層の上部に接して形成された無機材料からなる第三の絶縁層と、を含んでなることを特徴とする半導体ウェーハ。

【請求項6】 請求項5に記載の半導体ウェーハであって、前記第一の絶縁層は、オルガノポリシロキサンまたは芳香族含有有機樹脂からなることを特徴とする半導体ウェーハ。

【請求項7】 請求項5または6に記載の半導体ウェーハであって、前記第二の絶縁層は、ハイドロジェンシルセスキオキサンおよび/またはヒドリドオルガノシロキサンであることを特徴とする半導体ウェーハ。

【請求項8】 請求項5万至7いずれかに記載の半導体 40 ウェーハであって、前記第三の絶縁層は、酸化シリコン、窒化シリコンおよび酸窒化シリコンからなる群から 選ばれる一または二以上の材料からなることを特徴とする半導体ウェーハ。

【請求項9】 半導体ウェーハ上に第一の絶縁層、第二 の絶縁層および第三の絶縁層を含む多層絶縁膜を形成する方法であって、酸化シリコンよりも低い誘電率を有する有機低誘電率材料からなる第一の絶縁層を形成する工程と、第一の絶縁層の上部に接するように、Si-H基を有するポリシロキサン化合物からなる第二の絶縁層を 50

形成する工程と、第二の絶縁層の上部に接するように、 無機材料からなる第三の絶縁層を形成する工程と、を有 することを特徴とする多層絶縁膜の形成方法。

【請求項10】 請求項9に記載の多層絶縁膜の形成方法であって、前記第一の絶縁層は、オルガノポリシロキサンまたは芳香族含有有機樹脂からなることを特徴とする多層絶縁膜の形成方法。

【請求項11】 請求項9または10に記載の多層絶縁 膜の形成方法であって、前記第二の絶縁層は、ハイドロジェンシルセスキオキサンおよび/またはヒドリドオルガノシロキサンであることを特徴とする多層絶縁膜の形成方法。

【請求項12】 請求項9乃至11いずれかに記載の多層絶縁膜の形成方法であって、前記第三の絶縁層は、酸化シリコン、窒化シリコンおよび酸窒化シリコンからなる群から選ばれる一または二以上の材料からなることを特徴とする多層絶縁膜の形成方法。

【請求項13】 請求項9乃至12いずれかに記載の多層絶縁膜の形成方法であって、プラズマCVD法を用い、プラズマ雰囲気から半導体ウェーハを取り出すことなく、前記第一の絶縁層および前記第二の絶縁層を形成することを特徴とする多層絶縁膜の形成方法。

【請求項14】 請求項13に記載の多層絶縁膜の形成 方法であって、前記第一の絶縁層の形成に用いる原料ガ スを、アルキルシランガスおよび酸化性ガスを含む混合 ガスとし、第二の絶縁層の形成に用いる原料ガスを、モ ノシランガス、アルキルシランガスおよび酸化性ガスを 含む混合ガスとすることを特徴とする多層絶縁膜の形成 方法。

【請求項15】 請求項9乃至12いずれかに記載の多層絶縁膜の形成方法であって、半導体ウェーハ上に前記有機低誘電率材料を含む溶液を回転塗布した後、熱処理を行うことにより第一の絶縁層を形成し、次いで200℃以上500℃以下の雰囲気下で加熱処理を行い、その後、プラズマCVD法を用いて第二の絶縁層を形成することを特徴とする多層絶縁膜の形成方法。

【請求項16】 半導体基板上に、酸化シリコンよりも低い誘電率を有する有機低誘電率材料からなる第一の絶縁層を形成する工程と、第一の絶縁層の上部に接するように、SiーH基を有するポリシロキサン化合物からなる第二の絶縁層を形成する工程と、第二の絶縁層の上部に接するように、無機材料からなる第三の絶縁層を形成する工程と、第一の絶縁層、第二の絶縁層および第三の絶縁層をエッチングして凹部を形成する工程と、該凹部を埋め込むように全面に導電膜を形成する工程と、化学的機械的研磨またはエッチングにより、凹部外の領域に形成された導電膜を除去する工程と、を有することを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項17】 半導体基板上に、側面に側壁絶縁膜が 設けられたゲート電極を形成し、該ゲート電極の両側の

半導体基板表面領域に一対の不純物拡散領域を形成する 工程と、全面に酸化シリコンよりも低い誘電率を有する 有機低誘電率材料からなる第一の絶縁層を形成する工程 と、第一の絶縁層の上部に接するように、SiーH基を 有するポリシロキサン化合物からなる第二の絶縁層を形 成する工程と、第二の絶縁層の上部に接するように、無 機材料からなる第三の絶縁層を形成する工程と、第一の 絶縁層、第二の絶縁層を形成する工程と、第一の 絶縁層、第二の絶縁層および第三の絶縁層をエッチング して接続孔を設け、該接続孔の底部に前記不純物拡散領 域を露出させるとともに該接続孔の側面に前記側壁絶縁 膜を露出させる工程と、該接続孔を埋め込むように全面 に導電膜を形成する工程と、を有することを特徴とする 半導体装置の製造方法。

【請求項18】 請求項16または17に記載の半導体 装置の製造方法であって、前記第一の絶縁層は、オルガ ノポリシロキサンまたは芳香族含有有機樹脂からなるこ とを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項19】 請求項16乃至18いずれかに記載の 半導体装置の製造方法であって、前記第二の絶縁層は、 ハイドロジェンシルセスキオキサンおよび/またはヒド リドオルガノシロキサンであることを特徴とする半導体 装置の製造方法。

【請求項20】 請求項16万至19いずれかに記載の 半導体装置の製造方法であって、前記第三の絶縁層は、 酸化シリコン、窒化シリコンおよび酸窒化シリコンから なる群から選ばれる一または二以上の材料からなること を特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項21】 請求項16乃至20いずれかに記載の 半導体装置の製造方法であって、プラズマCVD法を用 い、プラズマ雰囲気から半導体ウェーハを取り出すこと なく、前記第一の絶縁層および前記第二の絶縁層を形成 することを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項22】 請求項21に記載の半導体装置の製造方法であって、前記第一の絶縁層の形成に用いる原料ガスを、アルキルシランガスおよび酸化性ガスを含む混合ガスとし、第二の絶縁層の形成に用いる原料ガスを、モノシランガス、アルキルシランガスおよび酸化性ガスを含む混合ガスとすることを特徴とする半導体装置の製造方法

【請求項23】 請求項16乃至20いずれかに記載の 40 半導体装置の製造方法であって、半導体ウェーハ上に前記有機低誘電率材料を含む溶液を回転塗布した後、熱処理を行うことにより第一の絶縁層を形成し、次いで200℃以上500℃以下の雰囲気下で加熱処理を行い、その後、プラズマCVD法を用いて第二の絶縁層を形成することを特徴とする半導体装置の製造方法。

#### 【発明の詳細な説明】

#### [0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、低誘電率膜の形成された半導体ウェーハ、低誘電率膜中に配線等の形成さ 50

れた半導体装置、およびこれらの製造方法に関する。 【0002】

【従来の技術】近年、素子の高速動作性に対する要請から、配線間容量を小さくする低誘電率材料を利用する技

術が、盛んに検討されている。

【0003】以下、図6~7を参照して、低誘電率材料を用いたダマシン銅配線の形成プロセスについて説明する

【0004】まず図6(a)のように、シリコン基板上に形成された下層配線層(不図示)の上にシリコン窒化膜1を成膜した後、この上にMSQ(Methyl Silsesqui oxane メチルシルセスキオキサン)膜2を成膜する。MSQ膜2の成膜は、回転塗布法等により行う。次いでこの上に酸化シリコンからなるシリコン酸化膜4を成膜する。シリコン酸化膜4は、次工程で用いるレジストを剥離する際の酸素プラズマアッシングに対する耐性を高め、また、吸湿による誘電率上昇を防止する等の目的で形成される。つづいて、シリコン酸化膜4の上に不図示のレジストマスクを形成した後、ドライエッチングにより、MSQ膜2およびシリコン酸化膜4中に、シリコン窒化膜1に達する配線溝を形成する(図6(c))。

【0005】次にスパッタリング法等により、全面にバリアメタル膜5を形成する(図7(a))。次に全面に銅膜6を形成した後、CMPによる平坦化を行い、配線溝内に銅膜6を残してダマシン配線を完成する(図7(b))。

【0006】以上の手順により得られる半導体装置は、配線間が低誘電率のMSQ膜2によって充填されているため、クロストークを有効に防止できる。ところが、有機材料からなるMSQ膜2の上に無機材料からなるシリコン酸化膜4が形成されているため、これらの膜の界面の密着性が悪く、後工程で図5のように剥離が発生しやすい。低誘電率を得るためにはMSQ膜2の有機成分を増加させるのが有利であり、一方、シリコン酸化膜4についてはアッシング耐性等の要請から無機材料とすることが望ましい。このため、これらの膜の親和性が不良となり、界面で剥離が発生しやすくなるのである。このような剥離が生じると、配線工程における歩留まり低下の原因となる。

【0007】このような剥離を防止するため、MSQ膜2に代えて有機成分を含まないHSQ(Hydrogen Silis esquioxane ハイドロジェンシルセスキオキサン)等の材料を用いることも考えられるが、この場合、MSQを用いた場合に比較して誘電率が上昇する。

【0008】また、剥離防止のため、MSQ膜成膜後、その表面に対してオゾン処理、UVーオゾン処理または酸素プラズマ処理等を行い、密着性を向上させることも検討されてきた。しかし、これらの方法では、膜中に水分が侵入したり絶縁膜の誘電率が上昇する上、膜の表面が荒れて残渣が生じるといった問題が発生する。そこ

で、このような問題の生じない、密着性向上手段が望まれていた。

【0009】一方、微細加工技術に対する要求水準が高まる中、層間絶縁膜形成後の平坦化プロセスの重要性が益々高まりつつある。良好な平坦度が得られないと、露光の焦点がずれ、フォトレジストをマスクにした後のエッチング工程でのエッチング残りが多発することになる。層間絶縁膜の平坦性を高めるため、従来、メタル配線工程の前工程の絶縁膜材料として、リフロー性を有するBPSG(リンボロンガラス)等が用いられてきた。以下、図8~9を参照して、BPSGを用いた従来のメモリ系デバイスの形成プロセスについて説明する。

【0010】まず図8(a)に示すように、シリコン半導体基板上にワード線を兼ねるゲート電極60を形成する。以下、この状態に至るまでの工程の概略を説明する。はじめにp-形シリコン単結晶からなる半導体基板51の表面に選択酸化によりフィールド絶縁膜53を形成する。次にリンをイオン注入し、p型ウエル領域52を形成する。つづいて熱酸化処理により酸化シリコン膜61を形成した後、その上に多結晶シリコン膜62、WSi膜63、シリコン窒化膜64を成膜する。次いでこれらの膜をエッチングによりパターニングしてゲート電極60を形成する。つづいてシリコン窒化膜を成膜後、異方性エッチングを行い、ゲート電極60側面に窒化シリコンからなる側壁絶縁膜65を形成する。つづいて、イオン注入を行うことにより不純物拡散層54を形成する。以上の工程により図8(a)の状態となる。

【0011】次にCVD法により、BPSG膜55を成膜する。成膜後、窒素アニールによるリフローを行う。その後、バッファードフッ化水素(BHF)を用いてエッチバックを行い、BPSG膜55表面を平坦化する(図8(b))。

【0012】次に、BPSG膜55の表面にパターニングされたフォトレジスト(不図示)を設けた後、これをマスクとしてBPSG膜55をドライエッチングにより加工し、コンタクトホール57を形成する(図9

(a))。このとき側壁絶縁膜65がエッチング阻止膜として機能し、接続孔57がセルフアラインに形成される。次いでバッファードフッ酸を用いて不純物拡散層54上の自然酸化膜を除去する。

【0013】その後、接続孔57を埋め込むように多結晶シリコン膜72を形成した後、リンを添加する。さらにタングステンシリサイド(WSi)膜73およびシリコン酸化膜74を堆積した後、エッチングによりビット線を形成する(図9(b))。

【0014】ところが、近年においては高集積化の要請からゲート電極(ワード線)の間隔が 0.2 μ m以下ときわめて狭くなっているため、層間絶縁膜材料として、優れたギャップフィル性が求められる。特に、上記した 50

プロセスのように、ゲート電極の側壁絶縁膜によりコン タクト孔と配線層の間の絶縁を確保する、いわゆるセル フアラインーコンタクト技術の採用が必須となるような 高集積化プロセスにおいては、絶縁材料の埋め込み性に 対する要求水準もきわめて高いものとなる。絶縁膜材料 としてBPSGを用いる従来技術では、かかる要求に応 えることは困難であり、よりギャップフィル性の優れる 材料を用いることが必須となる。このような要求を満た す絶縁膜として、HSQ等の無機SOG膜や、MSQ等 の有機SOG膜が考えられる。ところが、HSQは薬液 耐性が低いため、バッファードフッ酸による自然酸化膜 を除去工程でサイドエッチングが進行し、設計通りの形 状のコンタクトホールを形成することが困難となる。ま た、HSQ以外の無機SOG膜は、一般にクラックが発 生しやすいという問題がある。以上のことから、MSQ 等の有機SOG膜が、最も好適に用いられる。MSQ等 の有機低誘電率膜は、狭いギャップに対する埋め込み性 に優れ、しかも良好な平坦性が得られる。

【0015】ところが、MSQ等の有機低誘電率材料を 用いた場合、アッシング耐性等を付与するため、その上 に酸化シリコン等からなる無機保護膜を形成することが 必要となる。この結果、前述したようにMSQ膜と無機 保護膜との間の剥離の発生が問題となる。

#### [0016]

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記事情に 鑑み、有機低誘電率材料の持つ優れた誘電特性、平坦性 およびギャップフィル特性を損なうことなく、低誘電率 膜と保護膜との界面密着性を改善することを目的とす る。

### [0017]

【課題を解決するための手段】上記課題を解決する本発明は、以下の事項により特定される。

【0018】[1] 半導体基板上に多層絶縁膜が設けられ、該多層絶縁膜中に配線が形成された半導体装置であって、該多層絶縁膜は、酸化シリコンよりも低い誘電率を有する有機低誘電率材料からなる第一の絶縁層と、該第一の絶縁層の上部に接して形成されたSi-H基を有するポリシロキサン化合物からなる第二の絶縁層と、該第二の絶縁層の上部に接して形成された無機材料からなる第三の絶縁層と、を含んでなることを特徴とする半導体装置。

【0019】[2] [1] に記載の半導体装置であって、前記第一の絶縁層は、オルガノポリシロキサンまたは芳香族含有有機樹脂からなることを特徴とする半導体装置。

【0020】[3][1]または[2]に記載の半導体装置であって、前記第二の絶縁層は、ハイドロジェンシルセスキオキサンおよび/またはヒドリドオルガノシロキサンであることを特徴とする半導体装置。

【0021】[4][1]乃至[3]いずれかに記載の

半導体装置であって、前記第三の絶縁層は、酸化シリコン、窒化シリコンおよび酸窒化シリコンからなる群から 選ばれる一または二以上の材料からなることを特徴とする半導体装置。

【0022】 [5] 一表面に多層絶縁膜が形成された半 導体ウェーハであって、該多層絶縁膜は、酸化シリコン よりも低い誘電率を有する有機低誘電率材料からなる第 一の絶縁層と、該第一の絶縁層の上部に接して形成され たSiーH基を有するポリシロキサン化合物からなる第 二の絶縁層と、該第二の絶縁層の上部に接して形成され た無機材料からなる第三の絶縁層と、を含んでなること を特徴とする半導体ウェーハ。

【0023】[6][5]に記載の半導体ウェーハであって、前記第一の絶縁層は、オルガノポリシロキサンまたは芳香族含有有機樹脂からなることを特徴とする半導体ウェーハ。

【0024】 [7] [5] または [6] に記載の半導体ウェーハであって、前記第二の絶縁層は、ハイドロジェンシルセスキオキサンおよび/またはヒドリドオルガノシロキサンであることを特徴とする半導体ウェーハ。

【0025】[8] [5] 乃至[7] いずれかに記載の 半導体ウェーハであって、前記第三の絶縁層は、酸化シ リコン、窒化シリコンおよび酸窒化シリコンからなる群 から選ばれる一または二以上の材料からなることを特像 とする半導体ウェーハ。

【0026】[9] 半導体ウェーハ上に第一の絶縁層、第二の絶縁層および第三の絶縁層を含む多層絶縁膜を形成する方法であって、酸化シリコンよりも低い誘電率を有する有機低誘電率材料からなる第一の絶縁層を形成する工程と、第一の絶縁層の上部に接するように、Si-30 H基を有するポリシロキサン化合物からなる第二の絶縁層を形成する工程と、第二の絶縁層の上部に接するように、無機材料からなる第三の絶縁層を形成する工程と、を有することを特徴とする多層絶縁膜の形成方法。

【0027】[10][9]に記載の多層絶縁膜の形成方法であって、前記第一の絶縁層は、オルガノポリシロキサンまたは芳香族含有有機樹脂からなることを特徴とする多層絶縁膜の形成方法。

【0028】 [11] [9] または [10] に記載の多層絶縁膜の形成方法であって、前記第二の絶縁層は、ハ 40イドロジェンシルセスキオキサンおよび/またはヒドリドオルガノシロキサンであることを特徴とする多層絶縁膜の形成方法。

【0029】 [12] [9] 乃至 [11] いずれかに記 載の多層絶縁膜の形成方法であって、前記第三の絶縁層 は、酸化シリコン、窒化シリコンおよび酸窒化シリコン からなる群から選ばれる一または二以上の材料からなる ことを特徴とする多層絶縁膜の形成方法。

【0030】[13][9]乃至[12]いずれかに記 載の多層絶縁膜の形成方法であって、プラズマCVD法 50 を用い、プラズマ雰囲気から半導体ウェーハを取り出す ことなく、前記第一の絶縁層および前記第二の絶縁層を 形成することを特徴とする多層絶縁膜の形成方法。

【0031】[14] [13] に記載の多層絶縁膜の形成方法であって、前記第一の絶縁層の形成に用いる原料ガスを、アルキルシランガスおよび酸化性ガスを含む混合ガスとし、第二の絶縁層の形成に用いる原料ガスを、モノシランガス、アルキルシランガスおよび酸化性ガスを含む混合ガスとすることを特徴とする多層絶縁膜の形成方法。

【0032】 [15] [9] 乃至 [12] いずれかに記載の多層絶縁膜の形成方法であって、半導体ウェーハ上に前記有機低誘電率材料を含む溶液を回転塗布した後、熱処理を行うことにより第一の絶縁層を形成し、次いで200℃以上500℃以下の雰囲気下で加熱処理を行い、その後、プラズマCVD法を用いて第二の絶縁層を形成することを特徴とする多層絶縁膜の形成方法。

【0033】 [16] 半導体基板上に、酸化シリコンよりも低い誘電率を有する有機低誘電率材料からなる第一の絶縁層を形成する工程と、第一の絶縁層の上部に接するように、Si-H基を有するポリシロキサン化合物からなる第二の絶縁層を形成する工程と、第二の絶縁層の上部に接するように、無機材料からなる第三の絶縁層を形成する工程と、第一の絶縁層、第二の絶縁層および第三の絶縁層をエッチングして凹部を形成する工程と、該凹部を埋め込むように全面に導電膜を形成する工程と、該凹部を埋め込むように全面に導電膜を形成する工程と、核域に形成された導電膜を除去する工程と、を有することを特徴とする半導体装置の製造方法。

【0034】 [17] 半導体基板上に、側面に側壁絶縁膜が設けられたゲート電極を形成し、該ゲート電極の両側の半導体基板表面領域に一対の不純物拡散領域を形成する工程と、全面に酸化シリコンよりも低い誘電率を有する有機低誘電率材料からなる第一の絶縁層を形成する工程と、第一の絶縁層の上部に接するように、Si-H基を有するポリシロキサン化合物からなる第二の絶縁層を形成する工程と、第二の絶縁層の上部に接するように、無機材料からなる第三の絶縁層を形成する工程と、第一の絶縁層を形成する工程と、第一の絶縁層を形成する工程と、第一の絶縁層を第二の絶縁層および第三の絶縁層をエッチングして接続孔を設け、該接続孔の底部に前記不純物拡散領域を露出させるとともに該接続孔の側面に前記側壁絶縁膜を露出させる工程と、該接続孔を埋め込むように全面に導電膜を形成する工程と、を有することを特徴とする半導体装置の製造方法。

【0035】 [18] [16] または [17] に記載の 半導体装置の製造方法であって、前記第一の絶縁層は、 オルガノポリシロキサンまたは芳香族含有有機樹脂から なることを特徴とする半導体装置の製造方法。

【0036】 [19] [16] 乃至 [18] いずれかに 記載の半導体装置の製造方法であって、前記第二の絶縁 層は、ハイドロジェンシルセスキオキサンおよび/またはヒドリドオルガノシロキサンであることを特徴とする 半導体装置の製造方法。

【0037】 [20] [16] 乃至 [19] いずれかに 記載の半導体装置の製造方法であって、前記第三の絶縁 層は、酸化シリコン、窒化シリコンおよび酸窒化シリコンからなる群から選ばれる一または二以上の材料からなることを特徴とする半導体装置の製造方法。

【0038】[21] [16] 乃至[20] いずれかに 記載の半導体装置の製造方法であって、プラズマCVD 10 法を用い、プラズマ雰囲気から半導体ウェーハを取り出 すことなく、前記第一の絶縁層および前記第二の絶縁層 を形成することを特徴とする半導体装置の製造方法。

【0039】 [22] [21] に記載の半導体装置の製造方法であって、前記第一の絶縁層の形成に用いる原料ガスを、アルキルシランガスおよび酸化性ガスを含む混合ガスとし、第二の絶縁層の形成に用いる原料ガスを、モノシランガス、アルキルシランガスおよび酸化性ガスを含む混合ガスとすることを特徴とする半導体装置の製造方法。

【0040】 [23] [16] 乃至 [20] いずれかに記載の半導体装置の製造方法であって、半導体ウェーハ上に前記有機低誘電率材料を含む溶液を回転塗布した後、熱処理を行うことにより第一の絶縁層を形成し、次いで200℃以上500℃以下の雰囲気下で加熱処理を行い、その後、プラズマCVD法を用いて第二の絶縁層を形成することを特徴とする半導体装置の製造方法。

【0041】上記本発明によれば、第一の絶縁層として有機低誘電率材料を用いているため、配線間のクロストークを防止でき、また、狭いギャップを絶縁膜材料により好適に埋め込むことができる。そして、第一の絶縁層と第三の絶縁層との間に、Si-H基を有するポリシロキサン化合物からなる第二の絶縁層を介在させているため、層間密着性が良好となり、各層の界面剥離を効果的に防止することができる。このため、プロセスの歩留まりを向上できるとともに、信頼性の高い半導体装置を得ることができる。

【0042】なお、[16] 記載の発明における凹部とは、配線溝、接続孔等、任意の形状のものを含む。また、[17] 記載の発明においては、不純物拡散領域を形成するためのイオン注入は、ゲート電極パターン形成後に行われるが、側壁絶縁膜形成前後のいずれの段階で行っても良い。

#### [0043]

【発明の実施の形態】本発明における第一の絶縁層は、酸化シリコンよりも低い誘電率を有する有機低誘電率材料からなる。好ましくは比誘電率3.5以下、より好ましくは比誘電率3.0以下のものが用いられ、たとえば、オルガノポリシロキサンまたは芳香族含有有機樹脂が好ましく用いられる。

【0044】オルガノポリシロキサンとは、有機官能基を有するポリシロキサンであり、誘電特性および加工性に優れることから、アルキルシルセスキオキサンやヒドリドアルキルシロキサン等が好ましく用いられる。たとえば下記繰り返し単位(I)および(III)からなるメチルシルセスキオキサン、または、繰り返し単位(I)、(II)および(III)等からなるメチル化ハイドロジェンシルセスキオキサン(以下、適宜、「MHSQ」という。)が好ましく用いられ、このうち、誘電特性および加工性がより優れるメチルシルセスキオキサンが特に好ましく用いられる。

[0045]

 $\begin{bmatrix}
(H_1) \\
-C_1 \\
0 \\
0
\end{bmatrix}$   $\begin{bmatrix}
H_1 \\
-C_2 \\
0 \\
0
\end{bmatrix}$   $\begin{bmatrix}
H_2 \\
-C_3 \\
0 \\
0
\end{bmatrix}$ (II)
(III)

【0046】なお、MHSQを用いる場合、(I)、(II) および (III) の合計に対する (I) のモル比は、好ましくは0.5以上、より好ましくは0.7以上とする。 (I) の含有率が低すぎると誘電率を充分に低くすることが困難であり、また、加工性が損なわれる場合がある。

【0047】芳香族含有有機樹脂としては、ポリアリールエーテル (PAE)、ジビニルシロキサンービスーベンゾシクロブテン (BCB) 等を例示することができる。これらは、比誘電率が低い上、耐熱性も比較的良好である。

【0048】本発明における第二の絶縁層は、Si-H 基を有するポリシロキサン化合物からなる。たとえば上記した繰り返し単位(II)および(III)からなるハイドロジェンシルセスキオキサン、または、繰り返し単位(I)、(II)および(III)等からなるMHSQが好ましく用いられる。これらのポリマーは、分子中にSi-H基を有するため、有機低誘電率絶縁膜からなる第一の絶縁層、および、無機材料からなる第三の絶縁層との密着性に優れる。これらの層との密着性に優れる理由は必ずしも明らかではないが、Si-Hが脱水素化して反応活性部位が形成され、第一および第三の絶縁層の構成材料と反応を起こすことによるものと推察される。

【0049】なお、MHSQを用いる場合、(I)、(II) および (III) の合計に対する(II)のモル比は、好ましくは0.2以上、より好ましくは0.5以上とする。このような範囲とすることで、より充分な層間密着性を得ることができる。

【0050】本発明における第三の絶縁層は、レジスト を剥離する際の酸素プラズマアッシングに対する耐性を 高め、CMPを行う際のスクラッチ耐性を高め、また、

J

吸湿による誘電率上昇を防止する等の目的で形成され る。第三の絶縁層は、たとえば、酸化シリコン、窒化シ リコンおよび酸窒化シリコンからなる群から選ばれる一 または二以上の材料からなるものとすることが好まし

【0051】本発明における多層絶縁膜は、上記した第 一、第二および第三の絶縁層を含んでなるが、これらの 層のうち、第一の絶縁層が最も最も厚いことが好まし い。本発明は、第一の絶縁層を構成する有機低誘電率材 料の優れた誘電特性、平坦性およびギャップフィル特性 を有効活用するものだからである。なお、本発明におけ る多層絶縁膜において、第二の絶縁層中に、MSQ等か らなる他の材料層が挿入されていてもよい。

【0052】本発明における第一の絶縁層は、プラズマ CVD法、スピンコート法等により形成することができ る。プラズマCVD法による場合は、原料ガスとして、 アルキルシランガスおよび酸化性ガスの混合ガスを用い る。アルキルシランガスとしては、モノメチルシラン、 ジメチルシラン、トリメチルシランまたはテトラメチル シラン等が挙げられ、これらを単独で使用、または2種 20 以上を併用することができる。このうち、トリメチルシ ランが好適に用いられる。酸化性ガスとは、アルキルシ ランに対する酸化作用を示すガスであって、分子中に酸 素元素を含むものが用いられる。たとえば、NO、NO 2、CO、CO2およびO2からなる群から選ばれる一 または二以上のガスを用いることができ、このうち、酸 化力の強さが適度であることから、NOおよびNO2が 好ましく用いられる。一方、第一の絶縁層をスピンコー ト法により形成する場合は、所定の回転速度で回転する ウェーハ上に層材料の溶解した溶液を滴下して塗布し、 次いで多段階の熱処理を行って乾燥、固化を行うことに より成膜する。

【0053】本発明における第二の絶縁層は、第一の絶 縁層と同様、プラズマCVD法、スピンコート法等によ り形成することができる。より高度の密着性が必要とな る場合は、プラズマCVD法を用いることが好ましい。 【0054】プラズマCVD法による場合は、原料ガス としては、モノシラン(SiH4)ガス、アルキルシラ ンガスおよび酸化性ガスの混合ガスを用いることが好ま しい。アルキルシランガスとしては、モノメチルシラ ン、ジメチルシラン、トリメチルシランまたはテトラメ チルシラン等が挙げられ、これらを単独で使用、または 2種以上を併用することができる。このうちトリメチル シランが好適に用いられる。酸化性ガスとは、アルキル シランに対する酸化作用を示すガスであって、分子中に 酸素元素を含むものが用いられる。たとえば、NO、N O2、CO、CO2およびO2からなる群から選ばれる 一または二以上のガスを用いることができ、このうち、 酸化力の強さが適度であることから、NOおよびNO2 が好ましく用いられる。

【0055】一方、第一の絶縁層をスピンコート法によ り形成する場合は、所定の回転速度で回転するウェーハ 上に層材料の溶解した溶液を滴下して塗布し、次いで多 段階の熱処理を行って乾燥、固化を行うことにより成膜 する。

12 .

【0056】本発明における第三の絶縁層は、熱CVD 法やプラズマCVD法により形成することができる。原 料ガスとしては、たとえば、モノシラン (SiH4) ガ スおよび酸化性ガスの混合ガス、あるいは、テトラエト キシシラン (TEOS) 等を用いることができる。

【0057】本発明においては、上記第一および第二の 絶縁層の形成を、下記(i)または(ii)の方法により行う ことが好ましい。

(i)プラズマCVD法を用い、プラズマ雰囲気から半導 体ウェーハを取り出すことなく第一の絶縁層、第二の絶 縁層を形成する方法。

(ii)半導体ウェーハ上に前記有機低誘電率材料を含む溶 液を回転塗布した後、熱処理を行うことにより第一の絶 縁層を形成し、次いで200℃以上500℃以下、好ま しくは350℃以上500℃以下の雰囲気下で加熱処理 を行い、その後、第二の絶縁層を形成する方法。

【0058】上記(i)の方法では、プラズマ雰囲気から 半導体ウェーハを取り出すことがないため、第二の絶縁 層に含まれるSi-H基の反応性が低下することを防止 でき、また、形成された層の吸湿を防止でき、この結 果、第二の絶縁層と他の層との密着性が特に良好とな る。

【0059】上記(ii)の方法では、第一の絶縁層を回転 塗布法により形成するため、狭いギャップ間にも確実に 絶縁材料を形成することができる。このため、従来技術 の項で説明したゲート電極上の層間絶縁膜形成プロセス (図8) 等に好適に適用することができる。また、この 方法では、第一の絶縁層を形成後、所定の温度で加熱処 理を行うため、第一の絶縁層と第二の絶縁層との間の密 着性が更に良好となる。この理由は必ずしも明らかでな いが、第一の絶縁層表面に吸着した水等が揮発するこ と、第一の絶縁層表面の活性が高まること等により、第 二の絶縁層の構成材料との反応がより円滑に進行するた めと考えられる。なお、この熱処理は、減圧下、たとえ ば1~100Paの雰囲気で行うことが好ましく、処理 時間は、通常、1~10分程度とする。

【0060】本発明において、「配線」とは、トランジ スタ等の素子を電気的に接続するものの総称として用い ており、メモリ素子におけるゲート電極を兼ねるワード 線等も含む。本発明は、多層絶縁膜に設けられた複数の 凹部に導電膜が埋め込まれてなるダマシン配線構造や、 ゲート電極上にセルフアラインコンタクトを設ける構造 に適用した場合、特に効果的である。

[0061]

【実施例】実施例1

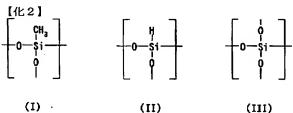
本実施例では、ダマシン銅配線が積層されてなる多層配 線構造を備えた半導体装置を作製する際のプロセスの一 例を示す。

【0062】ロジック系デバイス等においては、図4のように複数の配線層が積層された多層配線構造がしばしば採用される。シリコン基板40上の第一層(素子形成層)にゲート電極42および不純物拡散層41からなるトランジスタが形成され、その上に、層間絶縁膜45中に設けられた銅配線44が多層に積層した構造となっている。各銅配線間は層間接続プラグ43により接続されている。

【0063】本実施例では、このような多層配線を構成する各配線層の詳細な構造を図1のようにした。図1に示す配線構造は、シリコン窒化膜1上に、MSQ(メチルシルセスキオキサン)膜2、MHSQ(メチル化ハイドロジェンシルセスキオキサン)膜3、およびシリコン酸化膜4がこの順で積層された多層絶縁膜が形成されている。この多層絶縁膜中に、複数の配線溝が形成され、その内部にTaからなるバリアメタル膜5を介して銅膜6が埋め込まれた構造となっている。銅膜6の厚みは200~500nm程度である。

【0064】以下、図1の配線構造を形成するプロセスについて図面を参照して説明する。まず図2(a)のように、下層配線層(不図示)の上にプラズマCVD法によりシリコン窒化膜1(膜厚50nm)を成膜した後、この上にMSQ膜2(膜厚250nm)を成膜した。MSQ膜2成膜時の原料ガスは、トリメチルシランおよびN2Oの混合ガスを用いた。MSQ膜2は、下記繰り返し単位(I)および(III)からなる構造を有する。

[0065]



【0066】MSQ膜2の成膜後、その上にプラズマC VD法によりMHSQ膜3(膜厚50nm)を形成した(図2(b))。原料ガスは、モノシラン(Si H4)、トリメチルシランおよびN2Oの混合ガスを用いた。MHSQ膜3は、上記繰り返し単位(I)、(II)および(III)からなる構造を有する。原料ガスの組成比から、(I)、(II)および (III) の合計に対する(II)のモル比は、 $0.5\sim0.6$ である。

【0067】 つづいてMHSQ膜3上にプラズマCVD 法等によりシリコン酸化膜4 (膜厚100nm) を形成 した(図2(c))。原料ガスとしては、モノシラン (SiH4) およびN2Oの混合ガスを用いた。

【0068】以上のようにして、MSQ膜2、MHSQ 50

膜3およびシリコン酸化膜4が積層してなる多層膜を形成した。これらは、プラズマ装置内のプラズマ雰囲気からウェーハを取り出すことなく、原料ガスを変えて一連の工程で成膜を行った。その後、この多層膜をドライエッチングし、シリコン窒化膜1に達する配線溝を形成した(図2(d))。

14

【0069】つづいて、スパッタリング法により、全面にTaからなるバリアメタル膜5を形成した(図3

(a))。次にめっき法により、全面に銅膜6を形成した(図3(b))。銅膜6の形成はCVD法やスパッタリング法等により行うこともできるが、カバレッジの良好なめっき法またはCVD法によることが好ましい。銅膜6形成後、全面をCMPにより平坦化し、配線溝内に銅膜6を残してダマシン配線を完成した。

【0070】以上のプロセスにより得られた半導体装置は、配線間が低誘電率のMSQ膜2によって充填されているためクロストークの問題が少なく、また、MSQ膜2とシリコン酸化膜4の間にMHSQ膜3が介在しているため、層間密着性が良好であった。

#### 【0071】実施例2

40

まず図10(a)に示すように、シリコン半導体基板上にワード線を兼ねるゲート電極60を形成した。以下、この状態に至るまでの工程の概略を説明する。はじめにp-形シリコン単結晶からなる半導体基板51の表面に選択酸化によりフィールド絶縁膜53を形成した。次にリンをイオン注入し、p型ウエル領域52を形成した。つづいて熱酸化処理により酸化シリコン膜61を形成した。つづいて熱酸化処理により酸化シリコン膜61を形成した。つづいて熱酸化膜を成膜した。これらの膜をエッチングによりパターニングしてゲート電極60を形成した。つづいてシリコン窒化膜を成膜後、異方性エッチングを行い、ゲート電極60側面に窒化シリコンからなる側壁絶縁膜65を形成した。ついでイオン注入を行うことにより不純物拡散層54を形成した。以上の工程により図10(a)の状態となる。

【0072】次に回転塗布法によりMSQ膜2(膜厚300nm)を成膜した。すなわち、ゲート電極パターンの形成されたウェーハを回転させながら、メチルシルセスキオキサン溶液を滴下し、回転塗布した後、80℃、100℃、120℃のステップキュアを行い、溶媒を乾燥させるとともにメチルシルセスキオキサンを固化させ、MSQ膜2を形成した。MSQは、狭いギャップに対する埋め込み性に優れるため、図10(b)に示すように狭い間隔でゲート電極パターンが形成された領域上にも良好な埋め込み性で絶縁膜を形成することができる。

【0073】以上のようにしてMSQ膜2を成膜した 後、上記処理を施したウェーハを成膜装置内に配置し、 次いで450℃の雰囲気下で10分程度放置した。その 後、プラズマCVD法により、MHSQ膜3(膜厚50 nm) およびシリコン酸化膜4(膜厚100nm)を成膜した(図10(c))。これらは、プラズマ装置内のプラズマ雰囲気からウェーハを取り出すことなく、原料ガスを変えて一連の工程で成膜を行った。MHSQ膜3成膜時の原料ガスは、モノシラン(SiH4)、トリメチルシランおよびN2Oの混合ガスとし、シリコン酸化膜4成膜時の原料ガスは、モノシラン(SiH4)およびN2Oの混合ガスとした。原料ガスの組成比から、前記繰り返し単位(I)、(II)および(III)の合計に対する(II)のモル比は、0.5~0.6である。

【0074】以上のようにしてMSQ膜2、MHSQ膜3およびシリコン酸化膜4が積層してなる多層膜を形成した後、この上にパターニングされたフォトレジスト(不図示)を設け、これをマスクとしてMSQ膜2、MHSQ膜3およびシリコン酸化膜4をドライエッチングにより加工し、接続孔57を形成した。このとき側壁絶縁膜65がエッチング阻止膜として機能し、接続孔57がセルフアラインに形成される。次いでバッファードフッ酸を用いて不純物拡散層54上の自然酸化膜を除去した。

【0075】その後、接続孔57を埋め込むように多結晶シリコン膜72を形成した後、リンを添加した。さらにDCマグネトロン・スパッタ法により、タングステンシリサイド(WSi)膜73およびシリコン酸化膜74を堆積した。その後、多結晶シリコン膜72、タングステンシリサイド(WSi)膜73およびシリコン酸化膜74を、RIEによりエッチングしてビット線を形成した(図11(b))。

【0076】以上のプロセスにより得られた半導体装置は、層間絶縁膜としてギャップフィル性および平坦性に 30優れるMSQを用いているため、ゲート電極間の狭いギャップにおける埋め込み性が良好であり、また、MSQ膜2とシリコン酸化膜4の間にMHSQ膜3が介在しているため、層間密着性が良好であった。

## [0077]

【発明の効果】以上説明したように本発明によれば、第一の絶縁層として有機低誘電率材料を用いているため、配線間のクロストークを防止でき、また、狭いギャップを絶縁膜材料により好適に埋め込むことができる。そして、第一の絶縁層と第三の絶縁層との間に、Si-H基 40を有するポリシロキサン化合物からなる第二の絶縁層を介在させているため、層間密着性が良好となり、各層の界面剥離を効果的に防止することができる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る半導体装置の一例を示す図である。

【図2】本発明に係る半導体装置の製造方法の一例を示

す図である。

【図3】本発明に係る半導体装置の製造方法の一例を示す図である。

16 -

【図4】多層配線の構造を示す図である。

【図5】従来の半導体装置の一例を示す図である。

【図6】従来の半導体装置の製造方法の一例を示す図である。

【図7】従来の半導体装置の製造方法の一例を示す図で ある。

10 【図8】従来の半導体装置の製造方法の一例を示す図で ある。

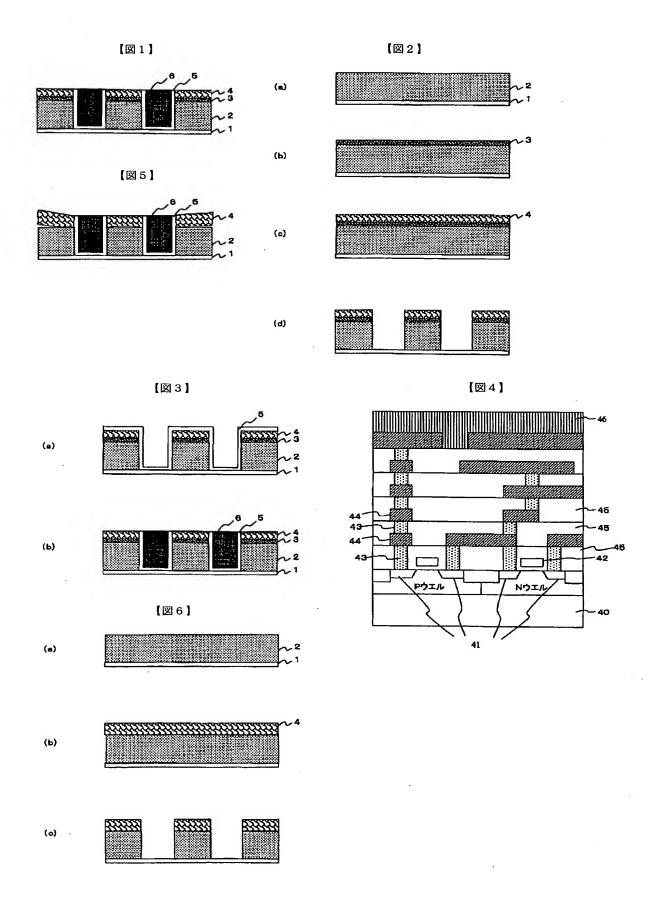
【図9】従来の半導体装置の製造方法の一例を示す図である。

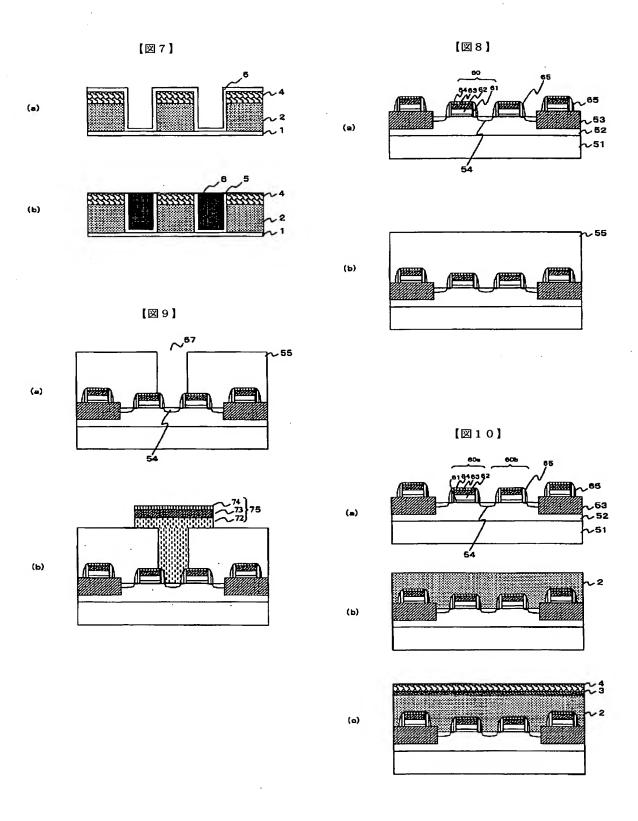
【図10】本発明に係る半導体装置の製造方法の一例を 示す図である。

【図11】本発明に係る半導体装置の製造方法の一例を 示す図である。

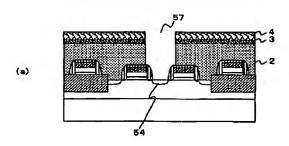
#### 【符号の説明】

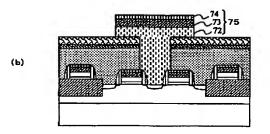
- 1 シリコン窒化膜
- 20 2 MSQ膜
  - 3 MHSQ膜
  - 4 シリコン酸化膜
  - 5 バリアメタル膜
  - 6 銅膜
  - 40 シリコン基板
  - 41 不純物拡散層
  - 42 ゲート電極
  - 43 層間接続プラグ
  - 4 4 銅配線
- 0 45 層間絶縁膜
  - 46 パッシベーション膜
  - 51 半導体基板
  - 52 p型ウエル領域
  - 53 フィールド絶縁膜
  - 5.4 不純物拡散層
  - 55 BPSG膜
  - 57 コンタクトホール
  - 60 ゲート電極
  - 61 酸化シリコン膜
  - 62 多結晶シリコン膜
    - 63 WSi膜
    - 64 シリコン窒化膜
    - 65 側壁絶縁膜
  - 72 多結晶シリコン膜
  - 73 タングステンシリサイド膜
  - 74 シリコン酸化膜





## 【図11】





## フロントページの続き

(51) Int. C1.<sup>7</sup> H O 1 L 21/318

21/768

識別記号

F I H O 1 L 21/318 21/90 テーマコード(参考)

B S

F ターム(参考) 4KO3O AA06 AA09 AA11 BA29 BA40

BA44 BA61 BB12 CA04 CA17

FA01 JA10 LA02

5F033 HH11 HH21 HH28 JJ04 KK01

KKO4 KK28 MMO1 MMO5 MMO7

MM12 MM13 PP06 PP15 PP27

PP28 QQ08 QQ09 QQ10 QQ11

QQ13 QQ37 QQ48 QQ92 QQ94

RR04 RR06 RR21 SS02 SS03

SS15 SS22 TT01 TT04 TT08

XX01 XX14 XX25

5F058 AA08 AA10 AC03 AD02 AD09

AD11 AF04 AH01 AH02 BA10

BA20 BD02 BD04 BD07 BD10

BD15 BD19 BF07 BF23 BF25

BF29 BF46 BJ01 BJ02